

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-206199

(P2002-206199A)

(43)公開日 平成14年7月26日 (2002.7.26)

(51) Int.Cl.⁷

C 25 D 21/14
7/00

識別記号

F I

C 25 D 21/14
7/00

マーク(参考)

E 4 K 0 2 4
J

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全4頁)

(21)出願番号 特願2000-401438(P2000-401438)

(22)出願日 平成12年12月28日 (2000.12.28)

(71)出願人 501005380

アトック ジャパン株式会社

神奈川県横浜市緑区白山1丁目18番2号ジ
ヤーマン・インダストリー・センター

(72)発明者 村主 欣久

神奈川県横浜市緑区白山1丁目18番2号ジ
ヤーマン・インダストリー・センター ア
トック ジャパン株式会社内

(74)代理人 100063130

弁理士 伊藤 武久 (外1名)

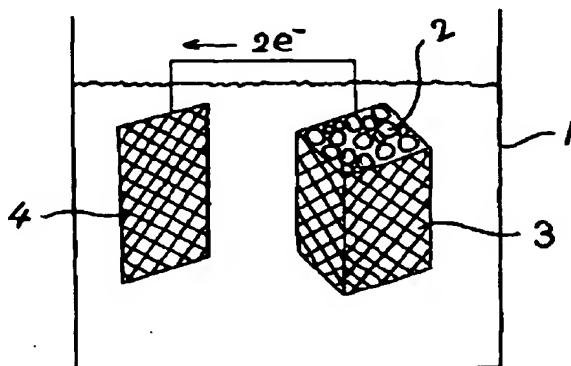
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 銅めっき装置における銅溶解槽

(57)【要約】

【課題】 銅めっき装置に付設された銅溶解槽での銅の溶解を従来よりも促進させる。

【解決手段】 不溶解性アノードを有した銅めっき装置に付設され3価鉄イオン含有溶液を入れた銅溶解槽1において、チタンよりも触媒活性の高い材料、例えば酸化イリジウムでなる部片4を、銅材2を収容した収容体3の他に、銅溶解槽に配設し、当該酸化イリジウム部片を銅材と接続する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 不溶解性アノードを有した銅めっき装置に付設され3価鉄イオン含有溶液を入れた銅溶解槽において、チタンより触媒活性の高い材料の表面上で3価鉄イオンの還元反応を行わせることを特徴とする銅溶解槽。

【請求項2】 チタンより触媒活性の高い材料でなる部片を、銅材収容容器の他に銅溶解槽内に配設し、当該材料部片を銅材と接続することを特徴とする請求項1に記載の銅溶解槽。

【請求項3】 銅溶解槽の一部又は全部を、チタンより触媒活性の高い材料で構成し、当該材料に銅材を接続させることを特徴とする請求項1に記載の銅溶解槽。

【請求項4】 容器に収容された銅材の間に、チタンより触媒活性の高い材料でなる部片が配置され、当該材料部片と銅材が接触するようになっていることを特徴とする請求項1に記載の銅溶解槽。

【請求項5】 銅材収容容器を、チタンより触媒活性の高い材料でコーティングすることを特徴とする請求項1に記載の銅溶解槽。

【請求項6】 上記材料が、周期表の第8族の金属、それらの合金及びそれらの酸化物並びにC合金からなる群から選択されていることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の銅溶解槽。

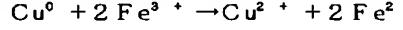
【請求項7】 上記材料部片がメッシュ状プレートであることを特徴とする請求項2又は4に記載の銅溶解槽。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は不溶解性アノード（陽極）を使用する電気銅めっき装置における銅イオンの供給促進に関するものである。

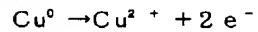
*



【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上述のように、通常、銅溶解槽の銅イオン供給は、チタン製容器に収容された銅材から、銅イオンを生成補給する方法によっている。

【0006】 この銅溶解反応（4）は3価鉄イオン含有溶液中で、以下の酸化還元反応の組み合わせで進行する。



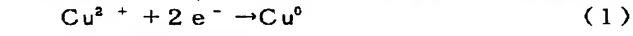
【0007】 この酸化還元反応の律速段階は、（5）式に示された3価の鉄イオンの2価への還元反応である。この還元反応の速度は、反応がその表面上で進行する金属の触媒活性に大きく依存し、銅あるいは銅材を収容するバスケットの素材であるチタンでは低い。また（5）式の反応は拡散律速であり、銅材表面近傍の攪拌条件にも強く依存するので、攪拌を十分に行う必要がある。そのためチタン製容器に銅材を入れて銅イオンを溶解させる構成では、銅溶解槽での銅の溶解が十分に進まない場

*【0002】

【従来の技術】 プリント基板などに銅めっきを施すにあたり、陰極をなすプリント基板上に金属銅を析出させるので、そこで消費される銅を補充するために古くは陽極で銅の溶解がなされていた。しかしながら、陽極として不溶解性アノードを用い、硫酸銅浴やホウフ化銅浴のような酸性の銅含有電解液で銅めっきを行う場合、陽極側では水を分解して陽極表面で酸素が発生する。それに伴って陽極表面での反応を抑制し、あるいは当該表面を不動態化するような有機反応生成物の形成が起こる。これはプリント基板陰極での表面分布に影響を与える。

【0003】 そこで銅めっき処理に際して、酸素発生に対する代替的な反応を行うようにすることが提案されている。その一つは、陽極反応に必要な電子すべてを2価鉄イオン（ Fe^{2+} ）から3価鉄イオン（ Fe^{3+} ）への酸化から得るために十分な量の2価鉄イオンを含有した電解液の使用である。

【0004】 銅めっきに、このような電解液と不溶解性アノードを用いる場合、析出消費される銅イオンに対する補充のために3価鉄イオン含有溶液を入れた銅溶解槽が設けられる。この銅溶解槽は、陰極反応である基板上の銅析出の量に対応させて銅材から銅イオンと電子を発生させるものである。銅材は様々な形状をもち得るもので、例えば棒状体や小径球体であり、この銅材が、めっき液に対する化学耐性に優れたチタンでなる容器内に複数個収容されている。ここで電解槽における陰極反応は



また、陽極反応は



である。また、銅溶解槽での銅イオンの補給は次の反応によって行われる。



合があった。

【0008】 それゆえ本発明は、銅めっき装置に付設された銅溶解槽での銅の溶解を従来よりも促進させることを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記課題は、本発明によれば、不溶解性アノードを有した銅めっき装置に付設され3価鉄イオン含有溶液を入れた銅溶解槽において、チタンより触媒活性の高い材料の表面上で銅の還元反応を行わせることにより解決した。

【0010】 チタンより触媒活性の高い材料でなる部片を、銅材収容容器の他に銅溶解槽内に配設し、当該材料部片を銅材と接続するのが好適である。また銅溶解槽の一部又は全部をチタンより触媒活性の高い材料で構成し、これに銅材を接続させてもよい。また容器に収容された銅材の間に、チタンより触媒活性の高い材料でなる部片を配置し、当該材料部片と銅材を接触させたり、あるいは銅材収容容器自体をチタンより触媒活性の高い材

料で構成するか、容器表面を当該材料でコーティングするようにも好都合である。

【0011】上記材料が、周期表の第8族の金属、それらの合金及びそれらの酸化物並びにC合金からなる群から選択されているのが好ましい。例えばIrO₂、Pt、Rh、Pd、Pt-Irなどである。材料部片がメッシュ状プレートであれば好都合である。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の詳細を、図に示す例に基づいて説明する。なお当該銅溶解槽が付設されるべき銅めっき装置本体は従来公知のものと変わることろがなく、説明の簡略化のために図示及び記載を割愛する。

【0013】第1の銅溶解槽の構成を図1に示す。図1において、銅溶解槽1内の銅球体2を収容したチタンバスケット3に、酸化イリジウムでなるメッシュ状の板4が接続されている。このような構成により、銅溶解に伴って生成した電子が酸化イリジウム板4へ流れ、酸化イリジウムの高い触媒活性を利用して3価鉄イオン(Fe³⁺)の還元反応を促進する。

【0014】表1にチタンバスケットに銅球体を収容しただけの構成の場合と、メッシュ状の酸化イリジウム板をチタンバスケットに接続した構成の場合の平衡Fe³⁺濃度を示す。ここで使用した銅球体の直径は27mm、同銅球体の表面積は3069cm²である。酸化イリジウム板の形状は縦20cm、横10cmで銅溶解槽内のチタンバスケットのわきにそれぞれ1枚ずつ配置し、チタンバスケットに接続した。また全メッキ液の量は20.9リットル、メッキ液の循環流量は90リットル/時である。酸化イリジウム板を接続した場合、Fe³⁺濃度が低くなっていること、これは上記反応式(3)に従う銅溶解反応が促進していることを意味する。

*³⁺の還元反応を促進することができる。また酸化イリジウム板4の形状をメッシュ状とすることで、溶液の攪拌を十分に確保することも可能となる。

【0015】表1にチタンバスケットに銅球体を収容しただけの構成の場合と、メッシュ状の酸化イリジウム板をチタンバスケットに接続した構成の場合の平衡Fe³⁺濃度を示す。ここで使用した銅球体の直径は27mm、同銅球体の表面積は3069cm²である。酸化イリジウム板の形状は縦20cm、横10cmで銅溶解槽内のチタンバスケットのわきにそれぞれ1枚ずつ配置し、チタンバスケットに接続した。また全メッキ液の量は20.9リットル、メッキ液の循環流量は90リットル/時である。酸化イリジウム板を接続した場合、Fe³⁺濃度が低くなっていること、これは上記反応式(3)に従う銅溶解反応が促進していることを意味する。

【0016】

【表1】

溶解槽の構成	平衡Fe ³⁺ 濃度(g/リットル)
チタンバスケットのみ使用	5.7
酸化イリジウム板併用	4.5

【0016】図2に第2の銅溶解槽10の構成を示す。メッシュ状の酸化イリジウム板4をチタンバスケット3の銅球体2の間に挟むように配置する。このような構成とすることで、チタンバスケット3内の酸化イリジウム板4上でFe³⁺の還元反応が進むことになる。

【0017】第2の実施形態によれば、酸化イリジウム板をチタンバスケットの外に設けないので、酸化イリジウム板とチタンバスケット接続のための結線が不要で、構成が単純化され銅溶解槽を小さくすることが可能となる。

【0018】また、この実施形態の場合、銅材収容容器たるバスケットとして、チタン製のものでなく、テフロン(登録商標)等のFe³⁺還元反応を進めない材料でできてもよい。また第1実施形態でも、酸化イリジウム板をバスケットを介して銅材と間接的に接続するのではなく、酸化イリジウム板を銅材と直接的に接続するのであれば、バスケットをテフロン等で構成してもよい。

【0019】なお上記の2例に代えて、バスケット自体を酸化イリジウムで形成したりコーティングする構成、あるいは銅溶解槽の一部又は全部を酸化イリジウムでコーティング等して、その部分で3価鉄イオンの還元反応を行わせることも当然ながら可能である。

【0020】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、Fe³⁺のFe²⁺への還元反応を、チタンより触媒活性の高い材料上で行わせることができ、チタン製容器中に銅材を入れただけの場合より銅溶解を促進することが可能となる。

【0021】3価鉄イオンの2価鉄イオンへの還元反応に高い触媒活性を有する材料は、2価鉄イオンの3価鉄イオンへの電解酸化に高い触媒活性を有する材料と共に用いている。そのため後者の触媒活性の測定結果において良好な特性を示す材料を選択することがポイントとなり、周期表の第8族の金属、それらの合金及びそれらの酸化物並びにC合金からなる群から選択され、とりわけ酸化イリジウムや白金が好ましい。

【図面の簡単な説明】

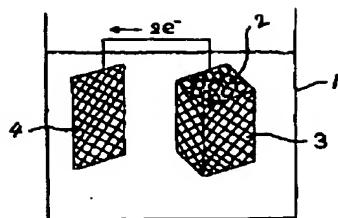
【図1】本発明の第1例に係る銅溶解槽の概念構成図である。

【図2】本発明の第2例に係る銅溶解槽の概念構成図である。

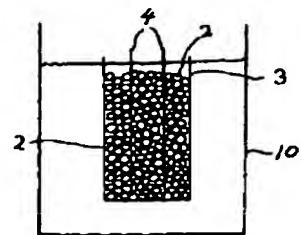
【符号の説明】

1. 10 銅溶解槽
2. 銅材
3. チタンバスケット
4. 酸化イリジウム板

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 齊藤 正

神奈川県横浜市緑区白山1丁目18番2号ジ
ャーマン・インダストリー・センター ア
トテック ジャパン株式会社内

Fターム(参考) 4K024 AA09 BB11 CB07 CB26